(11) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** 142863

DANMARK

(51) Int. Cl.[3] B 01 J 23/78
C 07 C 9/04

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Ansøgning nr. 3522/73 (22) Indleveret den 26. jun. 1973

(24) Løbedag 26. jun. 1973

(44) Ansøgningen fremlagt og fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 16. feb. 1981

(30) Prioritet begæret fra den
27. jun. 1972, 2231367, DE

(71) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, Carl-Bosch-Str. 38, Ludwigshafen, DE.

(72) Opfinder: Franz Josef Broecker, Otto-Dill-Strasse 20, Ludwigshafen, DE: Knut Kaempfer, Albrecht-Duerer-Ring 12, Frankenthal, DE: Laslo Marosi, Wilhelm-Busch-Weg 3, Speyer, DE: Matthias Schwarzmann, Carl-Bosch-Str. 4, Limburgerhof, DE: Bruno Triebskorn, Mohnstrasse 23, Ludwigshafen, DE.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.

(54) Katalysator og anvendelse deraf til fremstilling af methanholdige gasser.

Opfindelsen angår katalysatorer, der er fremstillet ved tørring, kalcinering og reduktion af definerede, på basis af vandige opløsninger frembragte forbindelser, de såkaldte katalysator-forløbere, og anvendelsen af disse katalysatorer til fremstilling af methanholdige gasser ved spaltning af carbonhydrider.

Anvendelsen af nikkelkatalysatorer til teknisk spaltning af fortrinsvis gasformige carbonhydrider, såsom for eksempel methan, ethan, propan, butan, til i det væsentlige carbonmonoxid og hydrogen indeholdende gasser (såkaldte syntesegasser) i nærværelse af vanddamp har allerede været kendt i lang tid. Den gennemføres i almindelighed ved temperaturer mellem 600 og 900° C. Denne reaktion betegnes dampreforming.

Carbonhydrider kan dog også ved lavere temperaturer spaltes til methanrige gasser, ligeledes ved hjælp af nikkelkatalysatorer. Dannelsen af methanrige gasser ud fra carbonhydrider, såsom ethan, propan, butan eller naphtha osv. ved lave temperaturer er dog til forskel fra dampreformning en exothermt forløbende proces; derfor gennemføres denne reaktion under adiabatiske procesbetingelser i skaktovne, mens fremstillingen af syntesegasser ved dampreformning gennemføres i rørovne.

I tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.180.481 er det beskrevet, at flydende carbonhydrider i området mellem 400 og 550° C med vanddamp ved hjælp af nikkelkatalysatorer på bærere kan omsættes til methanrige gasser (med methanindhold på over 50 % efter tørringen), såkaldte berigede gasser, når man overholder bestemte forhold mellem damp og carbonhydrid ved omsætningen.

Til denne fremgangsmåde anvender man sædvanlige nikkelkatalysatorer på kendte bærere. Det har dog vist sig, at de fra dampspaltningen ved høj temperatur kendte nikkelkatalysatorer ikke er egnet til spaltning af carbonhydrider ved lav temperatur, fordi de i almindelighed udviser en for ringe aktivitet, fordi deres bærer for det meste blev kalcineret ved høje temperaturer for at tilfredsstille de krav, der stilles i forbindelse med dampreforming.

Også den i det ovenfor angivne fremlæggelsesskrift som foretrukken udførelsesform angivne 15 % nikkel på aluminiumoxid indeholdende alkalifrie katalysator (jævnfør spalte 4, linie 29 til 49) er lidet egnet til spaltningen ved lav temperatur, fordi kun belastninger indtil 0,5 kg carbonhydrid pr. liter katalysator og time er tilladelige med en sådan katalysator, når man skal opnå levetider på ca. 14 dage. En sådan fremgangsmåde er uøkonomisk, når man ikke tillader katalysatorbelastninger på ca. 1 til 1,5 kg carbonhydrid pr. liter katalysator og time (jævnfør sammenligningsforsøg i eksempel 3 og 4). I tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.227.603, der hidrører fra samme ansøger, anføres det, at katalysatorens livslængde ved en fremgangsmåde af den art, der er beskrevet i engelsk patent nr. 820.257 (et ækvivalent til tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.180.481), er forholdsvis begrænset, og tillige især i de tilfælde, hvor højere kogende carbonhydrider af benzin-

kogeintervallet skal spaltes. I tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.227.603 beskrives fremstillingen af en nikkelbærerkatalysator, der udover nikkel og aluminium indeholder 0,75 til 8,6 % oxider, hydroxider og carbonater af alkali- eller jordalkalimetaller, herunder af magnesium.

I spalte 2, fra linie 44 og spalte 3, indtil linie 16 forklares det, at der opnås optimale resultater ved anvendelse af alkaliske stoffer, især kalium, som tilsætning til katalysatorer. I alle eksempler har man følgeligt også anvendt kaliumforbindelser som alkaliseringsmiddel. De af ansøgeren gennemførte sammenligningsforsøg viste, at spaltningen af carbonhydrider med jordalkalimetaller, såsom kalcium og magnesium, forløber meget utilfredsstillende og at benzin allerede bryder igennem efter kort tids forløb (jævnfør eksempel 3 fra det anførte fremlæggelsesskrift).

Den obligatoriske alkalisering af nikkelkatalysatorer før anvendelsen deraf til dampspaltningen af især flydende carbonhydrider i temperaturområdet mellem 350 og 1000° C, dvs. altså både i forbindelse med den egentlige dampreformning som fremstillingen af berigede gasser, har uafhængigt af den før angivne patentansøger også været foreslået i tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.199.427 fra ICI.

Ved et kendskab til teknikkens kendte stade, som det her er skildret, fandt gennemsnitsfagmanden derfor ingen anledning til at foreslå ikke-alkaliholdige katalysatorer til spaltning af carbonhydrider, fordi det var alment kendt, at kun alkaliholdige nikkelkatalysatorer formår at standse udskillelsen af carbon på katalysatoren i rimelige tidsrum, når i økonomisk henseende attraktive betingelser (små værdier af forholdet $[H_2O]/[C]$) skal overholdes.

For den sagkyndige bestod der på grund af angivelserne i det tyske fremlæggelsesskrift nr. 1.227.603 en fordom mod at anvende alkalifrie, magnesiumholdige nikkelkatalysatorer til fremstilling af berigede gasser, fordi på den ene side promotorvirkningen af alkalier, såsom for eksempel kalium, var eftervist, og fordi man på den anden side kun ville forvente et negativt resultat på basis af anvendelsen af magnesium- eller jordalkalimetaller.

Det har nu overraskende vist sig, at man kan fremstille katalysatorer, der indeholder nikkel, aluminium og magnesium, og som er overlegne i sammenligning med kendte katalysatorer (alkaliserede kontakter) hvad angår deres anvendelse til dannelse af methanholdige gasser, når man ved fremstillingen af disse katalysatorer går ud fra definerede katalysatorforløbere, og når man omdanner disse til den egentlige katalysator ved fældning, tørring, kalcinering og reduktion.

Katalysatoren ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Opfindelsen angår yderligere anvendelsen af denne katalysator til dannelse af methanholdige, især methanrige, gasser, ved spaltning af carbonhydrider med 2 til 30 C-atomer, svarende til et kogeinterval mellem 30 og 300° C i nærværelse af vanddamp. Opfindelsen angår derfor tillige den i krav 3 angivne anvendelse af katalysatoren ifølge opfindelsen. Denne reaktion er - som allerede beskrevet i indledningen - exotherm og kan derfor gennemføres adiabatisk i en skaktovn, når reaktionspartneren er forvarmet til en tilstrækkelig høj temperatur. Ved de kendte katalysatorer af denne art blev denne fremgangsmåde i almindelighed gennemført på en sådan måde, at udgangsstofferne blev forvarmet til over 350° C og indledet i katalysatormassen på en sådan måde, at denne masse blev holdt på temperaturer i området mellem 400 og 550° C på grund af den indtrædende reaktion (jævnfør tyske fremlæggelsesskrifter nr. 1.180.481 og 1.227.603).

Katalysatorerne ifølge opfindelsen muliggør, at man kan gennemføre den før angivne fremgangsmåde ved adiabatisk reaktionsføring ved væsentligt lavere temperaturer. Dette betyder, at de som udgangsstoffer angivne carbonhydrider heller ikke behøver at opvarmes så højt, idet det til forvarmningen allerede er tilstrækkeligt at anvende temperaturer på mindst 250° C. Ved adiabatisk reaktionsføring kan spaltningen derfor gennemføres i temperaturområdet mellem 250 og 550° C, og fortrinsvis gennemføres fremgangsmåden dog i temperaturområdet mellem 300 og 450° C og især mellem 300 og 400° C. De i det foregående anførte angivelser refererer til forvarmningstemperaturen af blandingen af vanddamp og carbonhydriddamp. Denne er afhængig af det anvendte råstof

og kan vælges desto lavere, jo lavere kogende carbonhydridblandingen er og desto højere paraffinandelen af denne carbonhydridblanding er. Som bekendt er methanindholdet i ligevægt meget stærkt temperatur- og trykafhængigt; det er desto højere, jo lavere reaktionstemperaturen vælges og jo højere trykket vælges.

Med katalysatoren ifølge opfindelsen kan man derfor fremstille særligt methanrige gasser ved lavtemperaturspaltningen i området mellem 300 og 400° C. Den typiske sammensætning af en gas fremstillet med katalysatoren ifølge opfindelsen efter tørring kan angives på følgende måde: methan ca. 73 %, carbonmonoxid mindre end 1 %, carbondioxid 23 %, hydrogen 4 % (alle angivelser er på volumenbasis).

Katalysatorerne ifølge opfindelsen kan anvendes i trykområdet mellem 10 og 100 atm. overtryk; fortrinsvis vælges tryk i området mellem 25 og 85 atm. overtryk.

Som råstoffer kommer carbonhydrider med en højere molekylvægt end methan i betragtning. Man foretrækker at anvende blandinger af carbonhydrider med et gennemsnitligt C-tal på C_2 til C_{30}, svarende til et kogeområde på ca. 30 til 300° C. Særligt velegnet er carbonhydridblandinger, der overvejende består af paraffiniske carbonhydrider. Andelen af paraffiniske carbonhydrider i blandingen skal ikke være under 70 volumenprocent. Spaltningen af aromatiske carbonhydrider og naphtheniske carbonhydrider er besværliggjort i sammenligning med spaltningen af paraffiniske carbonhydrider. Men man kan dog også anvende blandinger af carbonhydrider, der indeholder indtil 20 % aromater og/eller naphthenater. Om sådanne repræsentanter for aromatiske eller naphtheniske carbonhydrider kan spaltes, afhænger i det væsentlige af deres kemiske natur.

Råstoffet naphtha skal være afsvovlet indtil et svovlindhold på under 0,5 ppm, fordi kendte nikkelkatalysatorer ligesom katalysatoren ifølge opfindelsen ikke over længere tidsrum kan tåle højere svovlindhold. Denne forgiftningsvirkning er fælles for alle nikkelspaltningskatalysatorer, således at principielt rå-

stoffet før indføringen til spaltning må afsvovles i vidt omfang. Denne afsvovling er kendt teknik og gennemføres sædvanligvis med svovlresistente katalysatorer.

Katalysatoren ifølge opfindelsen kan behandle 1,0 til 2,5 kg naphtha/liter katalysator og time; fortrinsvis anvender man til tekniske anlæg belastninger på 1,2 til 1,5 kg naphtha/liter katalysator og time. Ved sammenligningsforsøg anvendte man belastninger på 5 kg naphtha/liter katalysator og time (jævnfør eksempel 11), for at kunne opnå tilsvarende virkninger indenfor i praksis anvendelige tidsrum. Den før angivne belastning spiller ingen rolle for den tekniske spaltning af flydende carbonhydrider. Katalysatoren ifølge opfindelsen er dog i stand til at spalte benzinfraktioner med et slutteligt kogepunkt på 300° C på pålidelig måde indtil en belastning af 2 kg naphtha pr. liter katalysator og time. Ved benzinarter med lavere slutteligt kogepunkt kan man anvende større belastninger end 2. Ved spaltning af propan eller butan kan belastninger indtil 3,5 kg naphtha pr. liter katalysator og time finde anvendelse. Disse angivelser viser, at belastningen afhænger af det anvendte carbonhydrid.

Vægtforholdet damp/naphtha skal mindst andrage 0,8. Ved dampspaltningen med katalysatoren ifølge opfindelsen anvendes der forhold i intervallet mellem 1,0 og 2,0 kg damp pr. kg naphtha. Anvendelsen af højere forhold er ikke kritisk, men den forbyder dog sig selv af økonomiske grunde.

Til dannelse af katalysatorforløberen $Ni_5MgAl_2(OH)_{16}\cdot CO_3\cdot 4H_2O$ anvendes fortrinsvis 1 til 2 molære, vandige opløsninger af nitraterne. Fældningsmidlet (alkalicarbonat) anvendes ligeledes fortrinsvis i en koncentration af 1 eller 2 molær. Til dannelse af en katalysatorforløber med den i det foregående angivne sammensætning har det vist sig, at to veje er brugbare.

Vej 1:

Fældningen af forbindelsen $Ni_5MgAl_2(OH)_{16}\cdot CO_3\cdot 4H_2O$ foretages med alkalicarbonater (natrium- eller kaliumcarbonat eller blandinger deraf) ved pH-værdier i området mellem 7,5 og 10,5, især i området mellem 8,5 og 9,5. Derved går man ud fra en vandig opløs-

ning af nitraterne af de di- og trivalente metaller, der er indstillet til pH 8 med soda. Molforholdet Me^{2+} : Me^{3+} i denne opløsning skal mindst være større end 1, men skal dog fortrinsvis ligge i området mellem 2,5 og 3,5; især vælges der for forholdet Me^{2+} : Me^{3+} en værdi på 3:1 (støkiometrisk), hvilket svarer til et atomforhold Ni:Mg:Al på 5:1:2.

Katalysatorforløberen kan fældes ved temperaturer mellem 0 og 100° C, men fortrinsvis bliver fældningen dog foretaget i temperaturområdet mellem 50 og 70° C. Fortrinsvis fremstiller man 2 molære blandinger af nitraterne, og på basis deraf fremstilles katalysatorforløberen med 2 molære opløsninger af alkalicarbonaterne. Det bundfældede bundfald vaskes omhyggeligt alkalifrit, indtil der foreligger et residualt indhold på under 0,1 eller under 0,01 %, beregnet i forhold til den tørre katalysatorforløber. De fremkomne forbindelser gav efter tørring, kalcinering og reduktion i hydrogenstrøm anledning til dannelsen af katalysatorer, der var overlegne i forhold til de kendte katalysatorer af denne art (jævnfør især eksempel 11).

Vej 2:

Fra en 2 molær vandig opløsning af magnesiumnitrat udfældes ved en pH-værdi på ca. 10 ved hjælp af alkalicarbonat (kalium- og natriumcarbonat eller blandinger deraf) magnesiumhydroxid som en suspension. Efter den fuldstændige fældning af magnesiummet som hydroxid indstilles pH-området af denne suspension på en værdi mellem 7,5 og 8,5. I den angivne suspension udfælder man nu samtidigt i pH-området mellem 7,5 og 8,5 fra en tilløbende opløsning, der indeholder nikkel- og aluminiumnitrat (2 molær), nikkel og aluminium som basisk carbonat ved hjælp af alkalicarbonatopløsning (2 molær). Temperaturen under denne udfældningsperiode skal ligge i området mellem 0 og 100° C, og fortrinsvis mellem 50 og 70° C. Det dannede, amorfe bundfald vaskes alkalifrit, og alkali fjernes indtil værdier under 0,1 %, men især indtil værdier under 0,01 %, beregnet i forhold til katalysatorfortrinnet. Til overføring til en krystallinsk form suspenderes det vaskede, amorfe bundfald i vand og efterrøres ved temperaturer i området mellem 50 og 80° C i nogen tid. Efter denne operation kan man ad röntgenografisk vej konstatere tilstedeværelsen af forbindelsen

$Ni_5MgAl_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$.

Lige så vigtig som overholdelsen af bestemte fældningsbetingelser, såsom pH-værdien, omhyggelig fjernelse af alkalibestanddele til under 0,1 % eller til under 0,01 %, er de følgende behandlingstrin, såsom tørringen, kalcineringen og desuden opvarmningshastigheden mellem tørre- og kalcineringstrinnet. Væsentligt i forbindelse med opfindelsen er derfor fremstillingen af den individuelle, alkalifrie katalysatorforløber, tørringen deraf, og den definerede temperaturstigning mellem tørring og påfølgende kalcinering i et bestemt område mellem 1,66 og 3,33° C/minut.

Den påfølgende reduktion af katalysatoren foretages i almindelighed i en hydrogenstrøm ved temperaturer mellem 300 og 500° C og er ikke kritisk i forbindelse med fremstillingen af katalysatoren ifølge opfindelsen.

Tørringen af katalysatorforløberen foretages i et snævert temperaturområde mellem 80 og 180° C, idet området mellem 90 og 120° C er særligt foretrukket. Tørringen kan foretages i luft.

Kalcineringen af den tørrede katalysatorforløber foregår i temperaturområdet mellem 350 og 550° C. Man foretrækker at anvende et temperaturområde mellem 380 og 440° C. 1 til 12 timer har vist sig at være en passende varighed for kalcineringen af en katalysatorforløber. Det foretrukne temperaturområde for kalcineringen ligger mellem 380 og 440° C ved kalcineringstider mellem 3 og 6 timer. Man opnåede dog de gunstigste resultater mellem 390 og 410° C ved kalcineringstider mellem 3,5 og 4,5 timer (i forbindelse med disse sammenhænge henvises der især til eksempel 1, 2 og 5 samt til anvendelseseksemplerne 8, 9 og 10).

Mellem tørringstrinnet og kalcineringstrinnet skal der følge en så hurtig og så veldefineret opvarmning som muligt. Tiden til opvarmning fra den foretrukne tørringstemperatur (90 til 120° C) til området svarende til den foretrukne kalcineringstemperatur (390 til 410° C) skal mindst andrage 1,5 timer, men dog højst 3 timer. På basis deraf kan man beregne gradienter for temperaturstigningen i området mellem 1,66 og 3,33° C/minut.

Katalysatorens nikkelindhold kan naturligvis ikke varieres inden for vide grænser, fordi den i det væsentlige er fastlagt ved katalysatorforløberens støkiometri. Efter katalysatorens reduktion er nikkelindholdene af størrelsesordenen 64 til 70, fortrinsvis 67,5 vægtprocent.

Anvendelsen af katalysatoren ifølge opfindelsen foretrækkes i teknisk henseende især i forbindelse med fremstillingen af methanholdige gasser, desuden til efterbehandlingen af de ved naphthaspaltningen dannede, berigede gasser med det formål at fremstille naturgasudvekslingsgasser (såkaldt eftermethanisering af de berigede gasser). Katalysatoren ifølge opfindelsen kan med særlig fordel både anvendes i spaltningstrinnet og i eftermethaniseringstrinnene ved flertrinsmetoder til dannelse af naturgasudvekslingsgasser.

Forklaringen af den særlige aktivitet af den katalysator, som fremstilles ved tørring, kalcinering og reduktion af katalysatorforløberen $Ni_5MgAl_2(OH)_{16}\cdot CO_3\cdot H_2O$, skal formentligt søges i, at der efter katalysatorens ibrugtagning dannes magnesiumspinel ($MgAl_2O_4$). Åbenbart foreligger der efter tørringen og kalcineringen en særligt reaktionsdygtig (overfladerig) blanding af oxiderne MgO og Al_2O_3, som efter kalcinering og påfølgende reduktion af katalysatoren er i stand til at danne spinel. Dette er meget overraskende, fordi spineldannelsen i almindelighed først indtræder ved temperaturer over 1000° C.

I den offentliggjorte tyske patentansøgning nr. 1.542.505 beskrives imprægnerede nikkelkatalysatorer, hvis bærer i det væsentlige består af magnesiumspinel. I engelsk patent nr. 914.423 beskrives homogene nikkelkontakter, der i det væsentlige består af nikkelspinel.

Til spineldannelse anvendes i begge tilfælde reaktionstemperaturer på ca. 1400 eller 1450° C. Disse højt sintrede nikkelkatalysatorer på spinelbasis er specielt velegnet til de ved temperaturer mellem 600 og 900° C gennemførte spaltninger af methan til syntesegas; sådanne katalysatorer eller bærere egner sig dog ikke til dannelse af methan ved dampspaltning af carbonhydrider ved lave temperaturer, fordi de udviser for ringe aktiviteter

(jævnfør i denne forbindelse især eksempel 5, hvori en katalysator, der var fremstillet på basis af katalysatorforløberen i henhold til eksempel 1, umiddelbart blev udsat for temperaturer på 600° C). Kalcineringen af katalysatorforløberen ved disse temperaturer er i henhold til oplysningerne fra eksempel 10 i forbindelse med anvendelsen deraf til dampspaltning ifølge opfindelsen en ulempe, fordi den på basis deraf fremstillede katalysator (jævnfør E i eksempel 10) allerede ved forholdsvis korte driftstider udviser en utilstrækkelig aktivitet, og at man derfor kan iagttage benzingennembrud.

Fremstillingen af katalysatorerne ifølge opfindelsen beskrives i eksempel 1 og 2. I eksempel 1 skitseres vej 1 ifølge opfindelsen, og i eksempel 2 skitseres en yderligere vej til fremstilling af katalysatorforløberen. I eksemplerne 8 og 9 beskrives deres anvendelse til spaltning af carbonhydrider til dannelse af methanholdige gasser.

I eksempel 11 er katalysatorerne A og B ifølge opfindelsen sammenstillet med de katalysatorer, der er kendt fra tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.180.481 (C_1 og C_3) hvad angår deres forhold ved fremstillingen af methanholdige gasser. Disse forsøg viser på overbevisende måde, at de alkalifrie katalysatorer ifølge opfindelsen er betydeligt overlegne i sammenligning med de kendte katalysatorer hvad angår deres aktivitet, især ved høje belastninger, sådan som de i dag anvendes i teknikken.

Eksempel 11 viser desuden, at katalysatorerne ifølge opfindelsen (A og B) også i alle henseender er overlegne i sammenligning med de alkaliserede kontakter, der hører til teknikkens kendte stade (jævnfør G) i henhold til tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.227.603. Man kan især fremhæve den højere belastningsevne og den længere levetid af katalysatoren ifølge opfindelsen i sammenligning med de i teknikken anvendte alkaliserede nikkelkatalysatorer. Ved anvendelsen af katalysatorerne til dannelse af methanholdige gasser har denne forøgede aktivitet af katalysatoren ifølge opfindelsen den fordel, at fremgangsmåden kan gennemføres ved væsentligt lavere temperaturer, således at man allerede i et fremgangsmådetrin kan frembringe methanindhold af størrelsesordenen 65 til 75 volumenprocent, hvilke udelukkende i et yderligere fremgangs-

mådetrin og påfølgende tørring og CO_2-vask kan omdannes til gasser, der kan tjene som erstatningsgasser for naturgas, og som udviser de specifikationer, der kræves for disse gasser (summen H_2 + CO maksimalt 0,1 %, beregnet i forhold til gassen efter CO_2-vasken).

Ved dannelsen af methan afkøles spaltgasserne efter det katalytiske fremgangsmådetrin til temperaturer under temperaturen ved reaktorens udgang, således at det overskydende vand udkondenseres; fortrinsvis afkøles gasserne til temperaturer under 100° C, for eksempel til temperaturer i området mellem 20 og 80° C.

Eksempel 1

Katalysator A

Til fældning af katalysatorforløberen $Ni_5MgAl_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ fremstillede man følgende 2 molære opløsninger:

Opløsning 1: 3,345 kg $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
0,588 kg $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
1,722 kg $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

opløstes i så meget vand, at der i alt fremkom en opløsning på 9 liter.

Opløsning 2: 3,06 kg K_2CO_3 opløstes i 11 liter vand

I en rørekedel indførte man 2 liter vand, som opvarmedes til 60° C. I dette forlag neddykkede man en glaselektrode til kontinuerlig pH-måling. Ved tilsætning af opløsning 2 indstilledes pH i forlaget til 9,5.

Ved konstant temperatur og konstant pH-værdi udfældedes der et bundfald ved kontinuerlig forening af opløsning 1 og opløsning 2 under kraftig omrøring. Det delvist amorfe bundfald efterrørtes endnu i 45 minutter ved 60° C, blev derpå frafiltreret og blev omhyggeligt vasket alkalifrit. Det rensede bundfald blev suspenderet i 14 liter vand og blev holdt under omrøring i 4 timer ved 60° C. I dette tidsrum afsluttedes dannelsen af forbindelsen

$Ni_5MgAl_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Efter frafiltreringen tørredes produktet i 15 timer ved 95° C og blev derpå kalcineret i 4 timer ved 400° C, hvorved der opvarmedes fra tørrings- til kalcineringstemperaturen inden for 90 minutter. Den således fremkomne ristemasse sammenpressedes under tilsætning af 2 % grafit til 5 x 5 mm piller. Det viste sig ved analytisk undersøgelse, at oxidkontakten havde et indhold af nikkel på 54,3 vægtprocent og af kalium på 0,001 vægtprocent.

Eksempel 2

Katalysator B

Til fremstilling af $Ni_5MgAl_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ fremstillede man følgende 2 molære opløsninger:

Opløsning 1: 0,463 kg $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

blev opløst i vand, således at der opstod en opløsning på 0,9 liter.

Opløsning 2: 2,845 kg $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ og
1,450 kg $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

blev opløst i vand, således at der opstod en opløsning på 7,0 liter.

Opløsning 3: 1,85 kg Na_2CO_3

opløstes i 9 liter vand.

I en rørekedel, der var forsynet med en glaselektrode til kontinuerlig pH-måling, indførtes der 2,5 liter H_2O. Kedelens indhold blev opvarmet til 50° C og blev med en egnet mængde af opløsning 3 indstillet på pH-værdien 10. Ved konstant pH-værdi og konstant temperatur udfældedes magnesium som hydroxid eller carbonat ved kontinuerlig forening af opløsning 1 og 3. Efter at opløsning 1 var fuldstændigt tilløbet, blev tilstrømningen af opløsning 3 standset.

Med en lille mængde af opløsning 2 indstillede man nu pH-værdien

i rørekedlen på 8; ved denne pH-værdi og ved en temperatur på 50° C blev opløsning 2 og 3 kontinuerligt forenet inden for 40 minutter. Derpå frafiltrerede man det udfældede, krystallinske bundfald, som omhyggeligt vaskedes alkalifrit. Filterkagen blev suspenderet i 12 liter vand ved 50° C og holdt under omrøring over et længere tidsrum. Derved kunne man röntgenografisk følge den videre dannelse af forbindelsen $Ni_5MgAl_2(OH)_{16}\cdot CO_3\cdot 4H_2O$. Efter ca. 4 til 5 timers forløb blev bundfaldet frasuget, tørret først 5 timer ved 95° C og derpå 5 timer ved 110° C, og derpå kalcineret ved 500° C i 4 timer, hvorved tørringstemperaturen blev hævet til kalcineringstemperaturen inden for 2 timer. Analysen viste 55,3 vægtprocent nikkel og 0,003 vægtprocent natrium.

Eksempel 3

Sammenligningsforsøgene blev gennemført under de i eksempel 1 og 2 fra tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.180.481 angivne betingelser, nemlig:

Katalysatortemperatur:	500° C
Blandingens forvarmningstemperatur:	450° C
Tryk:	25 atm.
Anvendt stof:	Letbenzin
Vanddamp-benzin-forhold:	2 kg/kg
Belastning:	0,5 kg benzin/liter kat. · h

Den anvendte letbenzin havde en massefylde på 0,693 g/cm^3 (ved 20° C) og et kogeområde mellem 63 og 102° C. Den indeholdt 88 volumenprocent paraffiner, 10 volumenprocent 6-ring-naphthener og 2 volumenprocent aromater. Da der i forbindelse med katalysatorbelastningen ikke er angivet noget i eksemplerne, valgtes den ovenfor angivne, ringe katalysatorbelastning.

Man sammenlignede tre kommercielle nikkelkatalysatorer fra BASF, der er velegnet til dampspaltning af carbonhydrider ved høj temperatur, samt den i det angivne fremlæggelsesskrift beskrevne, specielle katalysator, der indeholder 15 % nikkel. I den følgende tabel er der opført nikkelindhold, bærer for de angivne katalysatorer samt disses handelsbetegnelser:

Katalysatortype	Vægtprocent nikkel	Bærer
G 1 - 11	6	magnesit
G 1 - 21	16	kaolin + magnesium-oxid + lercement
G 1 - 40	20	magnesiumoxid + ler
C_1; fremstillet i henhold til tysk fremlæggel sesskrift nr. 1.180.481, spalte 4, linie 29 ff	15	ler

Forsøgene gennemførtes i et reaktionsrør, der i hvert tilfælde indeholdt 270 cm^3 af de angivne katalysatorer.

Resultaterne af forsøgene er sammenstillet i den følgende tabel:

Varighed, dage	Katalysator G 1 - 11 vægtprocent omsat benzin	Katalysator G 1 - 21 vægtprocent omsat benzin	Katalysator G 1 - 40 vægtprocent omsat benzin	C_1; tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.180.481, vægtprocent omsat benzin
Begyndelse	100,0	100,0	96,7	100
1	93,4	97,9	94,0	100
2	82,0	82,6	93,1	100
3	43,7	53,0	91,6	100
4	-	36,9	76,1	100
5	-	23,3	75,0	100
6	30,2	15,9	-	100
7	18,8	32,7	54,5	100
8	10,7	-	-	100
9	-	29,9	61,0	100
10	-	-	48,2	100
12	-	-	18,5	100
14	-	-	0	100

Forsøgene viser, at fremgangsmåden ikke kan gennemføres med de kommercielle nikkelspaltekatalysatorer, fordi alle tre katalysatorer bliver desaktiveret i løbet af meget kort tid. Forsøget med katalysatoren G 1 - 11 blev afbrudt efter 8 dages forløb ved en omsætning på kun endnu 11 vægtprocent, forsøget med katalysatoren G 1 - 21 efter 9 dages forløb ved en omsætning på 30 vægtprocent. Da forsøget med katalysatoren G 1 - 40 efter 9 dages forløb stadig udviste en omsætning på 61 vægtprocent af benzinen, blev dette forsøg udvidet over i alt 14 dage. Efter denne tid var

katalysatoren fuldstændig desaktiveret og omsatte overhovedet ikke mere nogen benzin. Dette viser også, at der ikke indtræder nogen stabilisering af katalysatoraktiviteten, men at aktivitetsreduktionen i løbet af meget kort tid skrider frem til den fuldstændige desaktivering af en katalysator.

Af dette forsøg fremgår, at nikkelkatalysatorer ganske simpelt ikke er velegnet til fremgangsmåden i henhold til det angivne fremlæggelsesskrift. Kun den i henhold til tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.180.481 fremstillede, specielle nikkelkatalysator med en ren lerbærer viste sig at være velegnet i et vist omfang; forsøget med denne katalysator blev ligeledes udvidet til 14 dage.

Katalysatoren omsatte efter dette tidsrum endnu benzin fuldstændigt.

Ved en teknisk belastning på 1 kg naphtha pr. liter katalysator og time er dog ved denne katalysator nogen fuldstændig naphthaspaltning ikke mere mulig (jævnfør eksempel 4).

(I forbindelse med forsøgenes metodik skal det bemærkes, at højere carbonhydrider ad gaskromatografisk vej kan konstateres i en mængde, der er så lille som 1 ppm).

Eksempel 4

Forsøgsbetingelser:

Katalysatortemperatur (Al bloktemperatur max.)	470° C
Blandingens forvarmningstemperatur	420° C
Tryk:	30 atm.
Anvendt stof:	naphtha
Vanddamp/benzinforhold	2 kg/kg
Belastning	1 kg naphtha/l kat. · h

Det anvendte naphtha havde en massefylde på 0,728 g/cm^3 ved 20° C og et kogepunktsinterval fra 80 til 150° C. Det indeholdt 62 volprocent paraffiner, 34,5 volprocent naphthener og 3,5 volprocent aromater.

Ved disse sammenligningsforsøg, der blev gennemført i et reaktionsrør med i hvert tilfælde 200 ml katalysator, er der anvendt lavere temperaturer, et højere tryk, et højere kogende benzin og især en højere belastning end i eksempel 3. Resultaterne er sammenstillet i den følgende tabel:

Katalysator i henhold til tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.180.481		Nikkelindhold vægtprocent	Tidspunkt indtil det første benzingennembrud
1	C_1	15	fra begyndelsen
2	C_2	24,9	fra begyndelsen
3	C_3	51,2	efter 7 timers forløb

Eksempel 5

Katalysator E

En i eksempel 1 fremstillet katalysatorforløber blev uden iagttagelse af særlige forskrifter i forbindelse med tørringen og kalcineringen (jævnfør bemærkningerne på side 7a og 8 i ovennævnte tyske fremlæggelsesskrift) direkte opvarmet i den forvarmede ovn i 12 timer ved 600°C og sammenpresset til 5 x 5 mm piller under tilsætning af 2 % grafit.

Eksempel 6

Katalysator F

I henhold til forskriften i tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.227.603 fremstillede man en katalysator ved fældning. Efter frafiltrering af bundfaldet, seks gange gentaget opslæmning, alkalisering og tørring ved 110° C blev der kalcineret ved 450° C. Derpå blev den ristede masse sammenpresset til tabletter med dimensionerne 5 x 5 mm under tilsætning af 2 % grafit. Analysen af den oxydiske kontakt udviste følgende sammensætning: 25,0 vægtprocent Ni, 65,4 vægtprocent Al_2O_3, 3,05 vægtprocent K.

Eksempel 7

Katalysator G

Katalysatoren blev fremstillet analogt med eksempel 6 i henhold til forskriften i tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.227.603. Analysen af den oxydiske kontakt viste sammensætningen: 61,4 vægtprocent Ni, 19,5 vægtprocent Al_2O_3, 1,31 vægtprocent K.

Eksempel 8

I et reaktionsrør med en diameter på 24 mm indfyldte man 200 ml af kontakten A. Reaktionsrøret blev udefra opvarmet af en aluminiumblok. Efter reduktionen af katalysatoren ved 450° C og 16 atm. hydrogentryk fordampedes inden for 20 timer en afsvovlet naphtha (massefylde: 0,727 g/cm^3, kogeinterval: 80 til 155° C) under tilsætning af 2 kg vand pr. kg naphtha og lededes under et tryk på 30 atm. gennem katalysatoren med en indgangstemperatur på 300° C. Katalysatorbelastningen androg 2 kg naphtha pr. l katalysator og time. Temperaturen af den omgivende aluminiumblok blev under reaktionen holdt på 350° C. Reaktionsgasserne trådte med en temperatur på 412° C ud af katalysatorlaget. Efter kondensation af det ikke omsatte vand (0,528 kg/h) opnåede man 672 Nl/h af en tør gas, der havde følgende sammensætning (alle angivelser i volumenprocent): 69,9 CH_4, 6,3 H_2, 0,1 CO, 23,7 CO_2.

Eksempel 9

200 ml af katalysator B blev reduceret i det i eksempel 8 beskrevne reaktionsrør og undersøgt under følgende forsøgsbetingelser: belastning 2 kg naphtha (specifikation se eksempel 8) pr. l katalysator og time; forvarmningstemperatur: 340° C; aluminiumblok: 390° C; H_2O/naphtha = 2,0. Ved afkøling af den 436° C varme, af kontaktlaget udtrædende spaltgas fremkommer der pr. time 0,53 kg vand og 685 Nl af en tør gas, der består af 67,7 volprocent CH_4, 8,3 volprocent H_2, 0,2 volprocent CO og 23,8 volprocent CO_2.

Eksempel 10

Katalysator E undersøgtes under de samme betingelser og i den samme reaktor som beskrevet i eksempel 8. Katalysatoren udviste fra begyndelsen ikke nogen 100 % omsætning. En balance af det anvendte og ikke omsatte, udkondenserede naphtha frembragte i løbet af 20 timer en integral omsætning på kun 92 %.

Eksempel 11

Katalysatorerne A, B, C_1, C_3, F og G undersøgtes til sammenligning af deres aktivitet alle under følgende betingelser: reaktionsrør som i eksempel 8, reduktion i 20 timer ved 450° C og 16 atm. hydrogen, belastning 5 kg naphtha (specifikation se eksempel 8) pr. l katalysator og time; H_2O/naphtha 2,0 kg/kg; forvarmningstemperatur 380° C, aluminiumblok 450° C, tryk 30 atm. Som sammenlignende størrelse målte man den tid i timer, efter hvilken der i spaltgassen optrådte de første mængder af ikke omsatte, højere carbonhydrider (ordinat på tegningen). Der fremkom følgende værdier:

Katalysator	Oxyd. Kont. vægtprocent Ni	Oxyd Kont. vægtprocent K eller Na	1. naphthaforekomst efter timer
A	54,3	0,001	196
B	55,3	0,003	164
C_1	15,0	0,01	fra begyndelsen
C_3	51,2	0,01	fra begyndelsen
F	25,0	3,05	fra begyndelsen
G	61,4	1,31	89

Resultaterne er vist på tegningen.

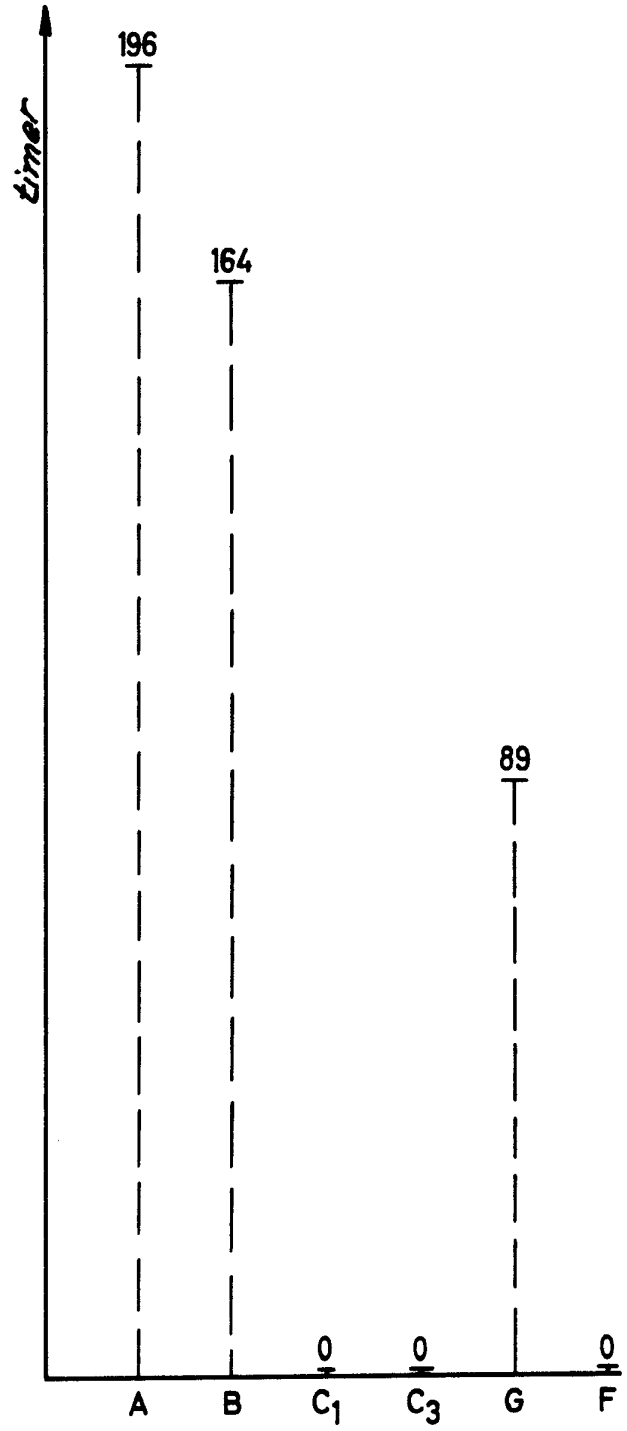
P a t e n t k r a v :

1. Katalysator indeholdende Ni, Al og Mg, k e n d e t e g n e t ved, at man til fremstilling af katysatoren som katalysatorforløber fremstiller forbindelsen $Ni_5MgAl_2(OH)_{16}\cdot CO_3\cdot 4H_2O$ fra en vandig opløsning, tørrer denne i temperaturområdet mellem 80 og 180°C, kalcinerer denne i området mellem 350 og 550°C og derpå reducerer den i en hydrogenstrøm, idet man drager omsorg for, at temperaturforøgelsen mellem tørretrinnet og kalcineringstrinnet foretages med en gradient i området mellem 1,66°C/minut og 3,33°C/minut.

2. Katalysator ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatorforløberen tørres i temperaturintervallet mellem 90 og 120° C og kalcineres i området mellem 390 og 410° C.

3. Anvendelse af katalysatoren ifølge krav 1 og 2 til dannelse af methanholdige gasser af carbonhydrider med mellem 2 og 30 carbonatomer eller blandinger deraf, hvorved de dampformige carbonhydrider og vanddamp under normaltryk eller forhøjede tryk ved belastninger på 1 til 2 kg carbonhydrid pr. liter katalysator og time og ved temperaturer, der ligger over 250° C, ledes over katalysatoren, og at katalysatoren på grund af den indtrædende reaktion holdes ved temperaturer i området mellem 300 og 450° C.

Fremdragne publikationer:
Dansk patentansøgning nr. 3524/73.


timer
196
164
89
0
0
0
A
B
C1
C3
G
F